

聚乙烯序态结构对辐照交联的影响*

周杏茂 周恩乐 刘仁儒

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

聚乙烯的形态结构明显的影响辐照交联。结晶形态结构越不完整,结晶度越低,界面越多,则形成分子间的交联越多。

通过聚乙烯球晶的拉伸、腐蚀和熔融时形态的变化,可以认为,在所有序态结构的界面上均可产生分子间的交联,而且优先在片层之间产生。

当分子间交联使凝胶量达92%以上时,随辐照剂量的增加,结晶度和晶粒变小;折光指数和密度随之增加;而分子链段取向却随之降低。

聚乙烯(PE)经 γ -射线辐照以后,有一系列物理、化学变化,如析出氢气和低分子烷烃、产生交联、双键增加等效应^[1]。其中有关辐照交联导致的网络结构问题,尚有报道^[2-4]。本文对不同形态的PE在真空中、不同辐照剂量下产生的分子间交联效应,交联部位、交联后结构变化进行了研究。

实 验 方 法

1. 试样制备

取高、低压PE分别在下列条件进行熔融或溶解重结晶,制备不同形态的样品。

(1) 多晶(小晶体): 将高、低压PE加热至150℃,压力为50 kg/cm²,保持2分钟,投入0℃冰水中冷却,其结晶度相应为70与80%。

(2) 球晶: 将1%低压PE的二甲苯溶液加热至140℃,恒温1小时后,将溶液滴于玻璃或甘油表面,溶剂挥发后,以6℃/分的速率降至室温。其结晶度为90%。

(3) 树枝状单晶: 将0.7%低压PE的二甲苯溶液加热至140℃,恒温4小时,以1.5℃/分的速率降至室温,其结晶度97%。

2. 辐照条件

将试样真空干燥后,置于玻璃管中,抽真空至 10^{-4} — 10^{-5} mmHg后,将玻璃管熔融封口,用钴⁶⁰ γ -射线,在70℃进行不同剂量(兆拉特, Mrad)辐照。

3. 腐蚀

将试样置于回流抽提器内,于99℃,以二甲苯蒸气进行腐蚀。

4. 拉伸

* 1980年1月2日收到,1981年1月30日修改毕。

将试样置于自制的微型拉伸装置上,在偏光显微镜 (PM) 载物台上,边拉伸、边观察并拍照。

5. 测试方法

(1) 凝胶量: 将试样用二甲苯回流萃取 48 小时后,取出恒重。

(2) 结晶度与晶粒大小: 用 X-射线,按下式

$$\text{结晶度}(\%) = (I_{110} + 1.43I_{200}) / (0.74I_s + I_{110} + 1.43I_{200})$$

$$\text{晶粒大小}(\text{\AA}) = K\lambda / \beta \cos \theta$$

计算,式中 I_{110} 、 I_{200} 、 I_s 分别为 PE 的(110)、(200)与非晶衍射峰面积, β 为(110)衍射峰半高宽, θ 为(110)衍射角, λ 为波长、 $K = 0.9$ 。

(3) 折射率与双折射: 用贝克油浸法在 20℃ 恒温下进行折射率测定。其垂直与平行拉伸方向折射率的差值为双折射。

(4) 熔点: 在 PM 下,用加热台加热试样,观察开始熔融温度与球晶黑十字消失的温度。

结 果 与 讨 论

在探讨序态结构对辐照分子间交联效应之前,首先要获得在辐照时主要产生分子间交联的辐照条件。为此,进行了多晶 PE 在真空、空气中不同剂量的辐照实验。结果如图 1。在真空中,凝胶量随剂量的增加而增加,当剂量为 420 Mrad 时,凝胶量可达 98%。在空气中,仅在低剂量时产生少量凝胶。因此应在真空中辐照。其次,为了解除交联对序态结构有影响以外,其它辐照效应,如在空气中产生的辐照裂解等,对序态结构有无影响,将以上辐照试样,进行结晶度的测量(图 2)与形态观察。发现只有当分子间交联达到相当程度以上时,才能改变其结晶度,其形态在辐照前后未发现有所改变。因此可以认为,为了研究分子间交联对序态结构的影响,需要采用大的辐照剂量,而由此引起的其它辐照效应对序态结构未有影响。

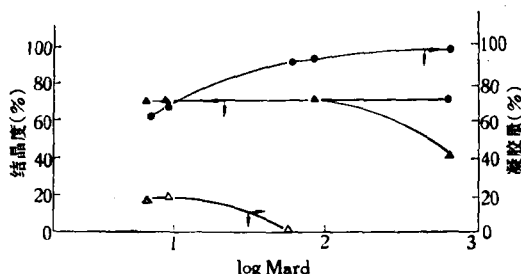


图 1 PE 在真空与空气中辐照后的凝胶量与结晶度

●真空; △空气

1. 不同形态结构 PE 的交联效应

将不同制备条件下所获得的不同形态结构的 PE,进行不同剂量辐照后,测其凝胶量,其结果如图 3。由图 3 可见,凝胶量的多少与结晶程度、形态结构有关。同样具有多晶形态的高低压 PE,其结晶度相差约为 10%,在 8.4 Mrad 时,其凝胶量相差约 20%;而在 84 Mrad 时,则完全相等。从不同的形态结构来看,8.4 Mrad 时,多晶高压 PE 的凝胶量

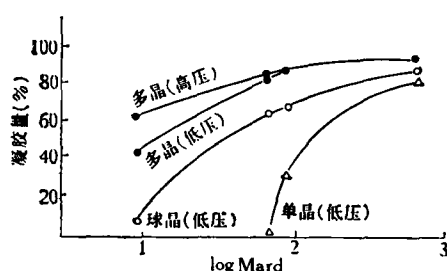


图2 形态结构对凝胶量的影响

高达 60% 以上,而枝状单晶低压 PE 却尚未开始产生凝胶。当剂量逐渐增大时,凝胶量的差异,虽有所减少,但由于形态结构不同导致凝胶量的差异仍然存在。此结果意味着结构单元堆砌的愈不规整,非晶含量愈多,界面愈多,则愈易产生分子交联,为对此问题进一步了解,进行如下观察。

2. PE 形态结构单元界面的分子间交联效应

高分子聚集态的单元界面,如微纤束(或片晶)、球晶、单晶等的界面之间,虽有大分子联接,但仍是薄弱环节,压力、溶剂、热等的作用下,往往是这些界面首先破坏。假若交联产生在这些界面之间,使之加固,则情况将发生变化。针对这一特征,将 PE 球晶试样,在辐照交联前后,观察其拉伸、腐蚀、熔融等过程,研究其交联效应。

(1) 拉伸: 将未辐照的 PE 球晶薄膜拉伸,观察到两种情况,如图 3 A、B。它们分别为沿球晶界面断裂及纤维状物逐渐向外扩展、变细、伸长、直至断裂。

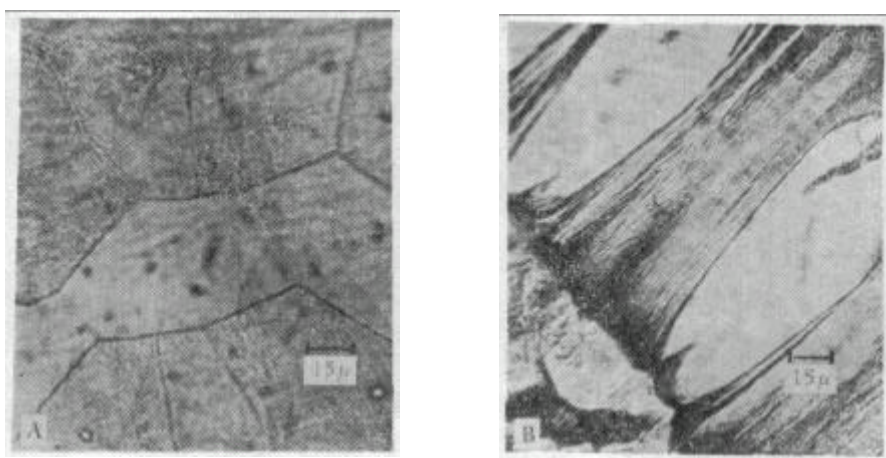
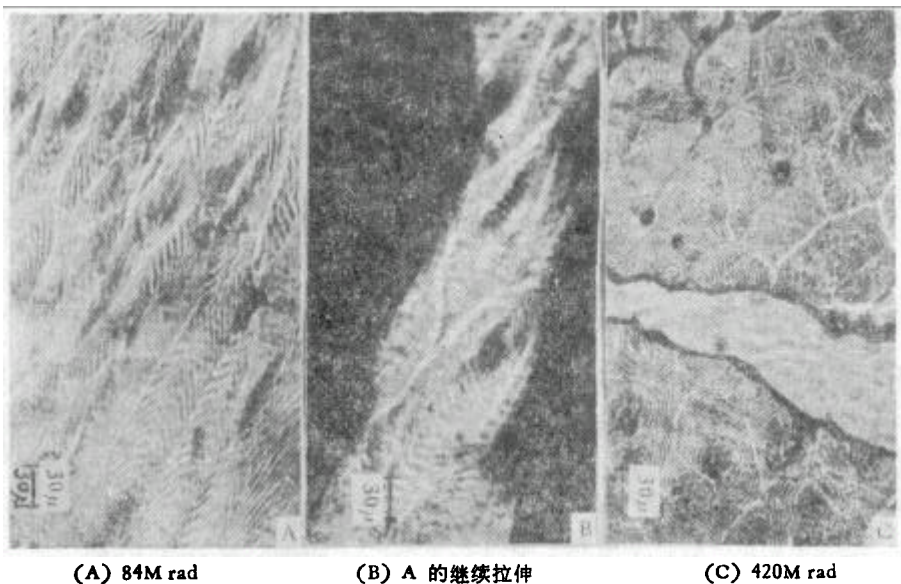


图3 未辐照 PE 的拉伸(下偏振光显微镜图片)

将辐照交联后的 PE 球晶拉伸,由于交联程度不同而有差异。在剂量低于 84 M rad 时,与未拉伸的情况相似;当剂量增至 84 M rad 时,球晶首先被拉成椭球,继续拉伸,从球晶界面处滑开;当剂量增至 420 M rad 时,球晶拉伸时不产生形变,也无一定的断裂部位。它从某一弱点突破后,无规向前发展,有时通过球晶界面或球晶中心及片晶间等任何部位,如图 4 A、B、C。

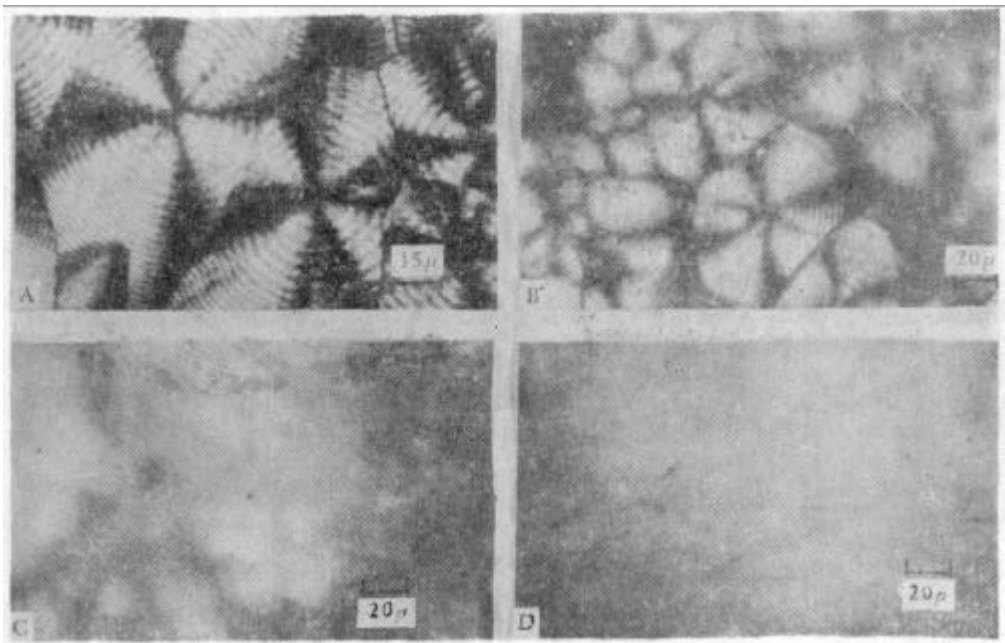
由以上结果可以看出,当剂量增至 84 M rad 以上时,片晶与球晶界面,由于有交联产



(A) 84M rad (B) A 的继续拉伸 (C) 420M rad
图 4 PE 球晶在不同剂量交联后对拉伸的影响(下偏振光显微镜图)

生,致使球晶拉成椭球;但由于片晶间的交联占优势,使片晶既不能伸展,又不能滑移,故在继续拉伸时,大多数从椭球界面滑裂开来。在剂量增至 420 M rad 时,球晶间也产生了足够的交联,使原来薄弱的部位得到增强,至使在拉伸时无规断裂。

(2) 腐蚀 未辐照与低剂量辐照的 PE 球晶的腐蚀过程相似: 首先腐蚀球晶界面,继而腐蚀球晶内部片层,直至最后观察不到形态。其耐腐蚀的时间,随辐照剂量增加而大



(A)·未腐蚀 (B) 腐蚀 6.5 分 (C) 腐蚀 45 分 (D) 腐蚀 120 分
图 5 未辐照 PE 球晶的不同腐蚀形态(正交偏光显微镜图片)

大延长。在剂量增至 420 M rad 时, 其形态结构在腐蚀 240 分钟后, 仍全部清晰完整地保留下来, 此结果所反映的实质, 与拉伸所反应的相似, 即在 420 M rad 辐照时, 所有界面均已交联形成网状结构, 不为溶剂所腐蚀。结果见图 5 与图 6。

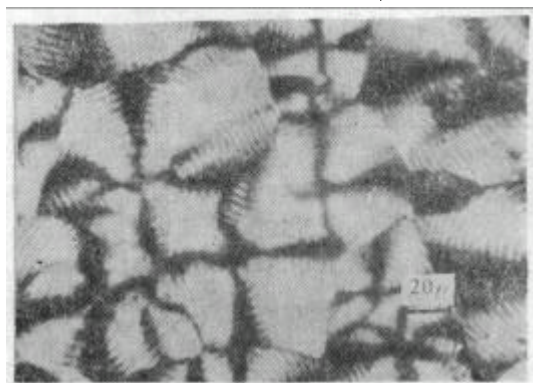


图 6 辐照 84 M rad 腐蚀 240 分钟后的形态(正交偏光显微镜图片)

(3) 熔融 未辐照的 PE 球晶在加热熔融时, 首先球晶变得模糊不清, 然后球晶中心的黑十字才逐渐消失, 经过辐照交联的 PE 球晶加热熔融时, 从形态的变化上看, 与未辐照时相似。但随剂量的增加, 球晶开始熔融的温度变化甚微, 而黑十字消失温度增加。当剂量达到 420 M rad 以上时, 黑十字直到全部晶体熔化也不消失。这种现象我们理解为在晶体内部没有交联但在片层之间产生的交联, 使大分子排列骨架得以保留所致, 结果示于图 7。

综上所述, 我们认为: (1) 晶体内部没有或极少产生分子间交联; (2) 交联主要产生在界面之间; (3) 交联择优产生在片晶界面之间。

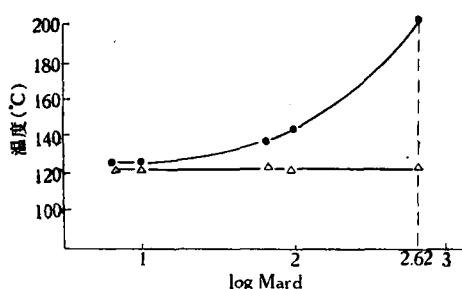


图 7 辐照剂量对熔融温度的影响。

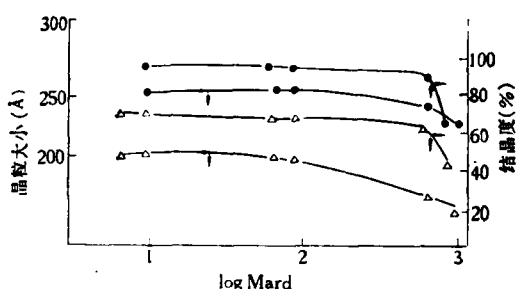


图 8 晶粒大小与辐照剂量曲线

● 低压 PE; △ 高压 PE

3. 辐照交联 PE 的结构变化

辐照交联 PE 的形态结构在辐照前后未发现有何变化, 但其结晶度、链段取向等随剂量的增加有所改变, 图 8、9、10 是多晶 PE 薄膜进行辐照后检测结果。

以上结果可以看出: (1) PE 的晶粒大小、结晶度只有在较大剂量辐照交联后, 才开始变小, 即在凝胶量达 92% 开始变小; (2) 大分子的链段取向, 随剂量的逐渐增加而趋于紊乱, 直到剂量增至 420 M rad 时, 链段取向几乎全部破坏, 其折光率因交联增多而变大;

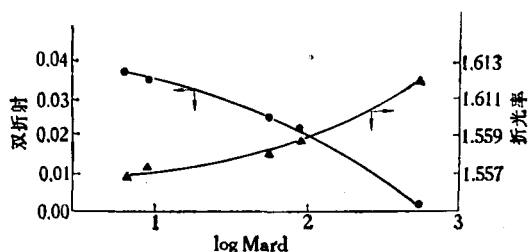


图 9 剂量对折光率与双折射的影响

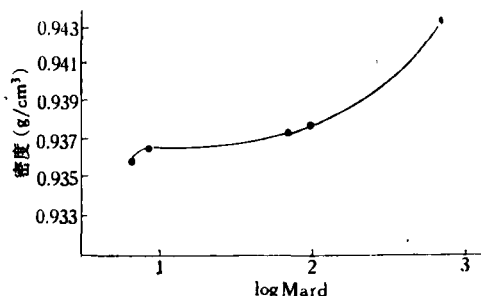


图 10 密度-辐照剂量曲线

(3) 密度随剂量增加而变大,在剂量增至 84 M rad 以上时,增加急剧。

参 考 文 献

- [1] Charlesby, A. "Atomic Radiation and Polymer", Pergamon Press, New York, 1960, p. 198.
- [2] Keith, H. D. *J. Polymer Sci.*, 39(135), 101(1959).
- [3] Patel, G. N. and Keller, A., *J. Polymer Sci., Poly. Letter Ed.* 11, 737(1973).
- [4] Patel, G. N., D'llarin, L., Keller, A. and Murtuscelli, E., *Macromol. Chem.*, 1975, 983(1974).
- [5] Lyens, B. J. and Weir, F. F., "The Radiation chemistry of Macromolecules", Academic Press, New York, London, 1972, p. 281.
- [6] Jenkins, H. and Keller, A., *J. Macromol. Sci. Phys.*, B11(3), 301(1975).

EFFECT OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYETHYLENE ON IRRADIATION CROSS-LINKING

Zhou Xingmao, Zhou Enlo and Liu Renru

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The morphological structure of PE obviously affects irradiated crosslinking. The more irregular in the arrangement of the structure of crystalline morphology is, the lower in crystallinity and more interface will be, resulting in the formation of more crosslinkis between molecules.

Through observation of spherulite deformation by drawing, etching and melting, We may perceive that crosslinking can occur at all interfaces, preferentially between lamellas.

When the amount of gel reaches 92%, with the increasing of the does of irradiation the crystallinety decreases and the size of crystal becomes smaller. At the same time, the refractive index and density increase while the segmental orientation of macromolecule decreases.